

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. März 2002 (14.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/20627 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 8/32

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/10031

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. August 2001 (30.08.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 44 164.5 7. September 2000 (07.09.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WITTKOWSKI,
Lars [DE/DE]; Eichendorffstrasse 41, 68167 Mannheim
(DE). NOUWEN, Jan [BE/DE]; Am Marktplatz 4, 64653
Lorsch (DE). VOGEL, Hans-Henning [DE/DE]; Dam-
aschkeweg 1, 67227 Frankenthal (DE). EISENBEIS,
Ansgar [DE/DE]; Birkhahnweg 17, 49124 Georgsmarien-
hütte (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Patent- und Rechtsan-
wälte, Bardehle-Pagenberg-Dost-Altenburg-Geissler-Isen-
bruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: VINYLAMINE COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: VINYLAMIN-VERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to the production of compounds containing one or several groups of general formula (I) $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NR}^1\text{R}^2)-$ with $\text{R}^1 = \text{R}^2$, or independently = H, C_{1-20} alkyl, C_{6-18} aryl, C_{7-20} alkaryl, C_{7-20} aralkyl or a polyamino group, by reductive amination of compounds, containing one or several groups of general formula (II), $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^3)-$ with $\text{R}^3 = \text{H}$, C_{1-20} alkyl, C_{6-18} aryl, C_{7-20} alkaryl, or C_{7-20} aralkyl with amines of general formula (III), HNR^1R^2 and hydrogen.

(57) Zusammenfassung: Die Herstellung von Verbindungen, die eine oder mehrere Gruppen der allgemeinen Formel (I) enthalten: $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NR}^1\text{R}^2)-$ mit R^1 wie R^2 oder unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-20} -Alkyl, C_{6-18} -Aryl, C_{7-20} -Alkaryl, C_{7-20} -Aralkyl oder Polyaminrest erfolgt durch reduktive Aminierung von Verbindungen, die eine oder mehrere Gruppen der allgemeinen Formel (II) enthalten, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^3)-$ mit R^3 Wasserstoff, C_{1-20} -Alkyl, C_{6-18} -Aryl, C_{7-20} -Alkaryl, C_{7-20} -Aralkyl mit Aminen der allgemeinen Formel (III) HNR^1R^2 und Wasserstoff.

WO 02/20627 A1

BEST AVAILABLE COPY

5

Vinylamin-Verbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen, insbesondere Copolymere, die Vinylamin-Grundbausteine enthalten. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung derartige Verbindungen oder Copolymere, ihre Verwendung als Hilfsstoffe in Mineralölen, Mineralöldestillaten, Brenn- und Treibstoffen und anderen Bereichen, diese enthaltende Konzentrate und Brenn- und Treibstoffzusammensetzungen.

15

Vinylamin-Polymere können nur indirekt über Polymer-analoge Reaktionen erhalten werden, da das Basismonomer, das Vinylamin, nicht isolierbar ist. Vinylamin-Polymere werden beispielsweise durch Hydrolyse von Poly-N-vinylamiden wie Poly-N-vinylformamid, Poly-N-vinylacetamid, Poly-N-vinylimiden wie Poly-N-vinylsuccinimid oder Poly-N-vinylphthalimid sowie durch Hofmannschen Abbau von Polyacrylamid bei Einwirkung von basischem Hypochlorit hergestellt. Diese Synthesewege gehen von schwer erhältlichen oder kostspieligen Monomeren aus und weisen komplizierte Umsetzungs- oder Aufarbeitungsschritte auf. Sie werden bislang nur in wenigen Spezialanwendungen, etwa als Flockungsmittel und Retentionshilfen, eingesetzt.

25

Mineral- bzw. Erdöldestillate, insbesondere Mitteldestillate, wie Gasöle, Dieselöle oder Heizöle, die durch Destillation und aus den weiteren Verarbeitungsstufen der Raffinerien aus Erdölen gewonnen werden, weisen je nach Herkunft des Rohöls unterschiedliche Anteile an n-Paraffinen auf, die beim Abkühlen kristallisieren können. Dieser Punkt wird als Trübungspunkt oder Cloud Point (CP) bezeichnet. Bei weiterer Abkühlung bilden die plättchenförmigen Paraffinkristalle eine Art Kartenhausstruktur, so daß ein Mitteldestillat (MD) stockt, obwohl der überwiegende Teil noch flüssig ist. Dieser Punkt wird als Stockpunkt bzw.

30

Pourpoint oder Pourpunkt bezeichnet. Durch die ausgefallenen Paraffine im Temperaturbereich zwischen Trübungs- und Stockpunkt wird die Fließfähigkeit, insbesondere von Kraftstoffen, erheblich beeinträchtigt. Die Paraffine verstopfen Filter und verursachen bei Kraftstoffen eine ungleichmäßige oder völlig unterbrochene Kraftstoffversorgung zum Motor. Ähnliche Störungen treten bei Heizölen auf.

Es ist bekannt, daß durch geeignete Zusätze zum Erdöldestillat das Kristallwachstum der Paraffine in Mitteldestillaten und Kerosin-Mitteldestillat-Mischungen modifiziert werden kann. Gut wirksame Additive verhindern, daß Paraffine in Mitteldestillaten derartige kartenhausähnliche Strukturen ausbilden und die Mitteldestillate bei Temperaturen von wenigen °C unterhalb der Temperatur, bei der die ersten Kristalle ausfallen, bereits fest werden. Sie wirken damit als Fließverbesserer. Die Verbesserung der Fließeigenschaften von Mitteldestillaten wird dabei häufig als Erniedrigung des „Cold Filter Plugging Point (CFPP)“ bestimmt, beispielsweise nach DIN EN 116. Andererseits bewirken diese Additive die Ausbildung feiner, gut kristallisierter, separater Paraffinkristalle, welche sich nicht absetzen und welche die Filter passieren können, so daß ein störungsfreier Kraftstofftransport sichergestellt ist. Hier wirken sie als Wax-Anti-Settling-Additive (WASA).

Als Fließverbesserer für Erdöl-Mitteldestillate sind vielfach Copolymere, die von Ethylen und Vinylacetat abgeleitet sind, beschrieben, siehe beispielsweise DE-A-196 24 861. Die beschriebenen Copolymere enthalten ferner (Meth)acrylat-Grundbausteine, die sich von, gegebenenfalls alkoxylierten, Aminoalkoholen ableiten.

EP-A-0 964 052 betrifft die Verwendung von stickstoffhaltigen Ethylencopolymeren zur Herstellung von Brennstoffölen mit verbesserter Schmierwirkung. Die Copolymere enthalten neben Struktureinheiten, die sich vom Ethylen ableiten, auch solche Struktureinheiten, die sich von ethylenisch ungesättigten Verbindungen ableiten, die mindestens ein aromatisch oder aliphatisch gebundenes Stickstoffatom aufweisen. Als derartige Comonomere werden Alkylamino(meth)acrylate, Alkyl(meth)acrylamide, Vinylamide, Aminoalkylvinylether, Allylamine und eine Vinylgruppe tragende Heterocyclen aufgeführt.

- 3 -

Insbesondere werden Terpolymere eingesetzt, die sich von Ethylen, Vinylacetat und 1-Vinyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-N-methylacetamid oder Dimethylaminoethylmethacrylat ableiten.

- 5 Die stickstoffhaltigen vinylischen Comonomere weisen teilweise eine komplizierte Struktur auf und sind in der Regel nicht einfach und aus kostengünstigen Rohstoffen darstellbar.

- 10 EP-A-0 405 270 betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralöldestillaten durch Zusatz einer Mischung aus einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer und einem Ethylen-Vinylacetat-N-Vinylpyrrolidon-Terpolymer.

- 15 WO 96/18706 betrifft Brenn- und Treibstoffzusammensetzungen mit niedrigem Schwefelgehalt, deren Fließfähigkeit durch Zusatz von stickstoffhaltigen Verbindungen erhöht wird. Insbesondere werden Aminsalze oder Amide eingesetzt, die durch Umsetzung von kohlenwasserstoff-substituierten Aminen mit Alkansäuren erhalten werden.

- 20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Verbindungen, die von Vinylamin abgeleitete Strukturelemente enthalten, wobei die Einführung der Amingruppe unaufwendig und kostengünstig durchführbar sein soll.

- 25 Zudem sollen Copolymere bereitgestellt werden, die als Hilfsstoffe in Mineralöl, Mineralöldestillaten, Brenn- und Treibstoffen eine Reihe vorteilhafter Eigenschaften aufweisen.

- 30 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen, die eine oder mehrere Gruppen der allgemeinen Formel (I) enthalten



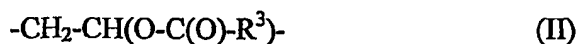
- 35 mit R^1, R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-20} -Alkyl,

- 4 -

C₆₋₁₈-Aryl, C₇₋₂₀-Alkaryl, C₇₋₂₀-Aralkyl oder Polyaminrest

durch reduktive Aminierung von Verbindungen, die eine oder mehrere Gruppen der allgemeinen Formel (II) enthalten,

5



mit R³ Wasserstoff, C₁₋₂₀-Alkyl, C₆₋₁₈-Aryl, C₇₋₂₀-Alkaryl, C₇₋₂₀-Aralkyl

10 mit Aminen der allgemeinen Formel (III)



und Wasserstoff.

15

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, daß von Vinylestern abgeleitete Strukturelemente in chemischen Verbindungen, beispielsweise Polymeren, durch reduktive Aminierung mit Aminen und Wasserstoff in von Vinylamin abgeleitete Strukturen überführt werden können.

20

Die Verbindungen, die Strukturen der allgemeinen Formel (I) bzw. (II) enthalten, können niedermolekulare, oligomere oder polymere Strukturen sein. Sie können entsprechend 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder mehr der Strukturen der Formeln (I) bzw. (II) aufweisen. Vorzugsweise weisen die Verbindungen mit den Strukturen der Formel (I) insgesamt 4 bis 100 000 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 10 bis 25 10 000 Kohlenstoffatome, insbesondere 10 bis 1000 Kohlenstoffatome auf, sofern es sich um niedermolekulare oder oligomere Verbindungen handelt.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Verbindungen um Polymere, die 30 Vinylamin-Grundbausteine der allgemeinen Formel (I) in der Hauptkette enthalten. Die Polymere enthalten dabei 1 oder 2, 3, 4, 5, 6 oder mehr der Grundbausteine der allgemeinen Formel (I).

Sie können dabei vollständig aus Grundbausteinen der allgemeinen Formel (I) 35 aufgebaut sein. In diesem Fall handelt es sich um Homopolymere. Häufig handelt

es sich um Copolymere, die neben den Strukturen der allgemeinen Formel (I) nicht umgesetzte Strukturen der allgemeinen Formel (II) aufweisen. Ferner können weitere Grundbausteine vorliegen, wie sie nachstehend beschrieben sind.

- 5 Vorzugsweise sind die Verbindungen Polymere, die eine oder mehrere Vinylamin-Grundbausteine der allgemeinen Formel (I) in der Hauptkette enthalten und durch reduktive Aminierung von Polymeren erhalten werden, die eine oder mehrere Vinylester-Grundbausteine der allgemeinen Formel (II) in der Hauptkette enthalten.

10

Besonders bevorzugt sind die zu aminierenden Polymere Copolymere, die C₂-C₁₂-Olefin-Grundbausteine und Vinylester von C₁₋₁₂-Monocarbonsäuren als Grundbausteine enthalten.

- 15 Insbesondere sind die zu aminierenden Copolymere Ethylen-Vinylacetat-Copolymere.

- In den Gruppen der allgemeinen Formel (I) bzw. in den Aminen der allgemeinen Formel (III) sind R¹ und R² unabhängig voneinander vorzugsweise Wasserstoff oder C₁₋₁₂-Alkyl, besonders bevorzugt Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl, insbesondere Wasserstoff. Besonders bevorzugt wird Ammoniak als Verbindung der allgemeinen Formel (III) eingesetzt.

- 25 In den Strukturen der allgemeinen Formel (II) ist R³ vorzugsweise Wasserstoff oder C₁₋₁₂-Alkyl, besonders bevorzugt C₁₋₄-Alkyl, insbesondere Methyl. Es handelt sich damit insbesondere um Vinylacetat-Grundbausteine.

- Besonders bevorzugte Verbindungen, die die Strukturen der allgemeinen Formel (I) bzw. (II) aufweisen, sind Polymere mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 100 bis 10 000 000, besonders bevorzugt 500 bis 100 000.

- Die erfindungsgemäße reduktive Aminierung kann analog bekannten Verfahren zur reduktiven Aminierung von z.B. Aldehyden, Ketonen oder Estern und Alkoholen durchgeführt werden. Sie wird vorzugsweise unter Einsatz geeigneter Katalysatoren durchgeführt. Geeignete Katalysatoren sind bekannt und

35

beispielsweise beschrieben in der prioritätsälteren, nicht vorveröffentlichten DE-A-199 10 960.

5 Für die reduktive Aminierung übliche Katalysatoren sind beispielsweise solche auf Basis von Ni, Co, Cu, Fe, Pd, Pt, Ru, Rh, Al, Si, Ti, Zr, Nb, Mg, Zn oder deren Kombination. Typische Umsetzungsbedingungen sind Temperaturen von 50 bis 300°C und Drücke bis zu etwa 600 bar.

10 Ein bevorzugter Katalysator enthält als katalytisch aktive Masse vor der Reduktion mit Wasserstoff

20 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 22 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 49,7 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, berechnet als ZrO_2 ,

15 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO,

14 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 29,7 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO,

20 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 3,5 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Molybdäns, berechnet als MoO_3 , und

25 0 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 5 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums, berechnet als Al_2O_3 ,

deren Gesamtmenge 100 Gew.-% ergibt.

30 Ein insbesondere bevorzugter Katalysator hat die Zusammensetzung 51 Gew.-% NiO, 17 Gew.-% CuO, 30,5 Gew.-% ZrO_2 und 1,5 Gew.-% MoO_3 .

Bevorzugt ist der Katalysator nur aus katalytisch aktiver Masse und gegebenenfalls einem Verformungshilfsmittel wie Graphit oder Stearinsäure aufgebaut. Der Katalysator kann dabei in jeder geeigneten Form, beispielsweise
35 als Tabletten, Kugeln, Ringe, Extrudate eingesetzt werden.

Die katalytisch aktive Masse kann gegebenenfalls weiterhin ein oder mehrere Elemente oder deren anorganische oder organische Verbindungen, ausgewählt aus den Gruppen IA bis IVA und IB bis VIIB und VIII des Periodensystems der Elemente enthalten.

Besonders bevorzugt sind Katalysatoren, die nach der letzten Wärmebehandlung und vor der Reduktion mit Wasserstoff weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, insbesondere weniger als 5 Gew.-%, ganz besonders weniger als 1 Gew.-% Kobalt, berechnet als CoO, enthalten. Ganz besonders bevorzugt enthält die katalytisch aktive Masse keine katalytisch aktiven Mengen an Kobalt oder dessen Verbindungen.

Die Katalysatoren können durch unterschiedliche Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Peptisieren pulvriger Mischungen der Hydroxide, Carbonate, Oxide und/oder anderer Salze der Komponenten mit Wasser und nachfolgendes Extrudieren und Tempern der so erhaltenen Masse. Im allgemeinen werden zur Herstellung der Katalysatoren jedoch bekannte Fällungsmethoden angewendet. Dabei können die einzelnen Komponenten einzeln oder gemeinsam als Mischfällung ausgefällt werden.

Die Fällungsprodukte werden im allgemeinen bei 80 bis 200°C, vorzugsweise bei 100 bis 150°C getrocknet und sodann bei 300 bis 800°C, vorzugsweise 400 bis 600°C, insbesondere 450 bis 500°C kalziniert.

Die Amine der allgemeinen Formel (III) können in stöchiometrischen Mengen, bezogen auf die umzusetzenden Estergruppen, eingesetzt werden. Bevorzugt wird jedoch mit einem Überschuß der Amine gearbeitet, beispielsweise mit einem mehr als 5-molaren Überschuß. Speziell Ammoniak wird im allgemeinen mit einem 5 bis 250-fachen, bevorzugt 10 bis 100-fachen, insbesondere 25 bis 80-fachen molaren Überschuß eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich diskontinuierlich oder kontinuierlich durchführen, wobei der Katalysator bevorzugt als Festbett im Reaktor angeordnet

- 8 -

ist. Die Umsetzung kann dabei in der Flüssigphase oder in der Gasphase durchgeführt werden.

Üblicherweise arbeitet man bei der Umsetzung bei Temperaturen von 50 bis
5 300°C, bevorzugt 80 bis 250°C, besonders bevorzugt 80 bis 230°C, insbesondere 100 bis 220°C.

Im allgemeinen wird die Reaktion bei einem Druck von 1 bis 400 bar, vorzugsweise 10 bis 250 bar, insbesondere 20 bis 200 bar durchgeführt.

10

Der Wasserstoff wird in der Reaktion im allgemeinen in einer Menge von 5 bis 400 NI, bevorzugt 50 bis 250 NI pro Mol umzusetzender Esterkomponente zugeführt.

15 Die Umsetzung kann ohne zusätzliches Lösungsmittel erfolgen. Bei der Umsetzung hochmolekularer, hochviskoser oder bei Raumtemperatur fester Ausgangsverbindungen oder Produkte wird vorteilhaft in einem unter Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittel gearbeitet, beispielsweise in Tetrahydrofuran, Dioxan, N-Methylpyrrolidon, Mithagol, Ethylen-
20 glykoldimethylether oder Cyclohexan und Hexan bzw. allgemein aliphatischen oder aromatischen Lösemitteln.

Die Erfindung betrifft auch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Copolymere, besonders bevorzugt ein Copolymer, enthaltend
25 polymerisierte Vinylamin-Grundbausteine der allgemeinen Formel (I)



mit R^1, R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-20} -Alkyl,
30 C_{6-18} -Aryl, C_{7-20} -Alkaryl, C_{7-20} -Aralkyl oder Polyaminrest,

und, gegebenenfalls unterschiedliche, polymerisierte Vinylcomonomer-Grundbausteine der allgemeinen Formel (IV)

35



mit R^4 Wasserstoff, C_{1-4} -Alkyl

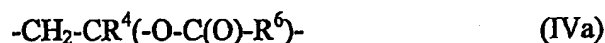
- 5 R^5 wie R^6 oder
 - $O-C(O)-R^6$,
 - $O-R^6$,
 - $C(O)-R^6$,
 - $C(O)-O-R^6$,
 - CN ,
 10 - Halogen,
 - $(O-CH_2-CHR^7)_n-O-R^6$ mit R^7 Wasserstoff, C_{1-4} -Alkyl und
 n mittlerer Wert von 1 bis 100,
 - $C(O)-NHR^6$
- 15 mit R^6 Wasserstoff, C_{1-20} -Alkyl, C_{6-18} -Aryl, C_{7-20} -Alkaryl, C_{7-20} -Aralkyl,
 die gegebenenfalls substituiert sein können durch
- OR^8 ,
 - NR^8R^9 ,
- 20 mit R^8, R^9 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_{1-4} -Alkyl.

Dabei haben R^1 und R^2 die vorstehend angegebene bevorzugte Bedeutung. In der
 Struktur $-O-C(O)-R^6$ hat R^6 die vorstehend für R^3 angegebene bevorzugte
 25 Bedeutung.

Bevorzugt sind in den Grundbausteinen der allgemeinen Formel (IV) R^4
 Wasserstoff oder Methyl, insbesondere Methyl. Bevorzugt hat R^5 die Bedeutung
 R^6 oder $-O-C(O)-R^6$. Ist der Rest R^5 der Rest R^6 , so hat R^6 vorzugsweise die
 30 Bedeutung Wasserstoff, C_{1-12} -Alkyl, Phenyl oder C_{7-10} -Alkaryl, besonders
 bevorzugt ist R^6 Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl.

Besonders bevorzugt enthält das Copolymer neben den polymerisierten
 Vinylamin-Grundbausteinen der allgemeinen Formel (I) Grundbausteine der
 35 allgemeinen Formel (IVa)

- 10 -



und/oder der Formel (IVb)

5



mit R^5 Wasserstoff, C_{1-20} -Alkyl, C_{6-18} -Aryl.

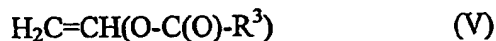
10 Insbesondere weisen die Copolymere sowohl die Grundbausteine der allgemeinen Formeln (I), (IVa) und (IVb) auf.

Derartige Copolymere können noch bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtcopolymer, weiterer Grundbausteine enthalten, besonders bevorzugt sind sie im wesentlichen oder nur aus den Grundbausteinen der allgemeinen Formeln (I), (IVa) und (IVb) aufgebaut. Besonders bevorzugt handelt es sich um Ethylen-Vinylacetat-Vinylamin-Terpolymere. Die Copolymere bzw. Terpolymere weisen bevorzugt ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 100 bis 10 000 000, besonders bevorzugt 500 bis 100 000 auf.

20

Die erfindungsgemäßen Copolymere können nach beliebig geeigneten Verfahren hergestellt werden. Besonders bevorzugt erfolgt die Herstellung der Copolymere durch radikalische Copolymerisation von Vinylestern der allgemeinen Formel (V)

25



mit R^3 Wasserstoff, C_{1-20} -Alkyl, C_{6-18} -Aryl, C_{7-20} -Alkaryl, C_{7-20} -Aralkyl,

30 gegebenenfalls unterschiedlichen Vinylcomonomeren der allgemeinen Formel (VI)



mit der angegebenen Bedeutung für R⁴ und R⁵ und gegebenenfalls weiteren vinyllischen Comonomeren zu einem Copolymer und anschließende reduktive Aminierung nach dem vorstehenden Verfahren.

- 5 Die Herstellung der Ethylen-Vinylacetat-Copolymere erfolgt beispielsweise durch radikalische Polymerisation nach dem Hochdruckmasseverfahren, wahlweise in gerührten Autoklaven, Rohrreaktoren oder segmentierten Rohrreaktoren. Derartige Verfahren sind beispielsweise in DE-A-197 54 039, DE-A-197 19 689 und M. Rätzsch, Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-
10 Chemie, 42 (4) 1989 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Copolymere können in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt werden. Bevorzugt ist die Verwendung als Hilfsstoffe in Mineralölen, Mineralöldestillaten sowie Brenn- und Treibstoffen, in der Chromatographie, als
15 Ionenaustauscher, in Dispersionen, als Emulgator, bei der Papierherstellung (Wochenbl. Papierfabr. 1999, 127, Seiten 511 bis 518), in Membranen, in Klebstoffen (WO 00/01783), bei der Herstellung von Cellulosefasern (WO 99/36604), in Drucktinten und Papieren dafür (EP-A-0 878 323, EP-A-0 911 374, WO 98/42787), zur Beschichtung von Fasern, (US 6,077,794), als Fixiermittel
20 (US 6,039,768), als Formtrennmittel, zur Abwasserbehandlung (WO 96/38493), in Waschmittelzusammensetzungen, insbesondere als Farbtransferinhibitoren (US 5,863,879), zur Entfärbung von Papiermühlenabwässern (US 5,476,594), zur Modifikation von Metalloberflächen (US 5,494,535), in Filmen (US 5,492,765), in Beschichtungszusammensetzungen und in anderen Anwendungsgebieten.

25

Spezielle Anwendungen sind z.B. wie folgt:

- (1) Die Copolymere eignen sich zur Optimierung der Retention und Dränage sowie zur Fixierung von anionischen Substanzen bei der Papierherstellung
30 (Retentions-, Entwässerungs-, Flockungs- und Fixiermittel). Zusätzlich erzielen die Polymere eine Verbesserung der Trocken- und Naßpapierfestigkeit (siehe auch Wochenbl. Papierfabr. (1999), 127(8), 511-518).

35

- 12 -

- (2) Die Copolymere eignen sich zur Farb(stoff)entfernung aus Abwässern der Papierherstellung (gemäß US 5,476,594).
- 5 (3) In vollständig oder teilweise protonierter Form eignen sich die Polymere als wasserlöslicher bzw. wasserquellbarer, kationischer Polyelektrolyt für wäßrige Klebemitteldispersionen zur Herstellung von mehrlagigem Papier oder Papierwerkstoffen (gemäß DE 198 29 757).
- 10 (4) Die Copolymere eignen sich zum Modifizieren von gereinigten oder chemisch vorbehandelten Metalloberflächen, welche dann insbesondere für die Elektrotacklackierung geeignet sind (gemäß EP 0 672 467).
- (5) Die Copolymere eignen sich als Farbstoffübertragungsinhibitor für Waschmittel (gemäß DE 441 3 720).
- 15 (6) Die Copolymere eignen sich als Ausgangssubstanz zur Herstellung von Carbamateinheiten enthaltenden Polymerisaten. Diese Polymerisate eignen sich als Retentions-, Entwässerungs- und Flockungsmittel sowie als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier, als Schutzkolloid für die Herstellung von wäßrigen Alkyldiketendispersionen und als Dispergiermittel für die Herstellung von wäßrigen Füllstoffanschlammungen (gemäß WO 98/35999).
- 20 (7) Die Copolymere eignen sich zur Ausstattung und Herstellung von Viskoseprodukten mit kationischen Polymeren (gemäß WO 99/36604).
- 25 (8) Die Copolymere eignen sich als wasserlösliche aminbasische Polymerkomponenten in mehrschichtigen Membranen zur Abtrennung saurer Gase aus gasförmigen Mischungen (gemäß DE 196 00 954).
- 30 (9) Die Copolymere eignen sich zur Herstellung von wäßrigen und organischen Dispersionen, Emulsionen oder Lösungen aminbasischer Polymere. Die aminbasischen Polymere, Dispersionen, Emulsionen oder Lösungen eignen sich insbesondere zur Beschichtung und Hydrophobierung von Oberflächen (Lackoberflächen, Ver-
- 35

packungsbeschichtung, Baustoffimprägnierung, Spanplatten, Stein, Metall, Textilien, Kunststoffe, Leder, Holz, Papier), zur Ausstattung verschiedener Werkstoffe (Stein, Metall, Textilien, Kunststoffe, Leder, Holz, Papier), als Prozeßchemikalie in der Textilindustrie, als Additiv in Druckfarben und Lacken, sowie als Formtrennmittel.

- (10) Die Copolymere eignen sich als wirksamer Korrosionsinhibitor in Kühlerschutzmittelabmischungen.
- 10 Besonders bevorzugt werden die Copolymere als Fließverbesserer, Wax-Anti-Settling-Additiv, Schmierfähigkeitsverbesserer, Reibschleißverminderer, Korrosionsinhibitor und/oder Verbrennungsmotoreinlaßsystemreiniger in Mineralölen, Mineralöldestillaten sowie Brenn- und Treibstoffen eingesetzt.
- 15 Beim Einsatz als Fließverbesserer werden die erfindungsgemäßen Copolymere vorzugsweise in Brenn- und Treibstoffzusammensetzungen, insbesondere in Mitteldestillaten wie Dieselkraftstoffen und leichten Heizölen eingesetzt. Sie können dabei zusammen mit weiteren üblichen Additiven eingesetzt werden.
- 20 Die erfindungsgemäßen Copolymere können den Mineralölen, Mineralöldestillaten sowie Brenn- und Treibstoffen, insbesondere einem Mitteldestillat direkt, vorzugsweise aber als 20 bis 70 Gew.-%ige Lösungen einverleibt werden. Als Lösungsmittel werden dabei vorzugsweise Kohlenwasserstofflösungsmittel verwendet. Geeignete Lösungsmittel sind
- 25 beispielsweise in DE-A-196 24 861 und DE-A-43 41 528 beschrieben. Die erfindungsgemäßen Copolymere können in einer großen Menge in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel gelöst werden. Vorzugsweise enthalten die Lösungen 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-%, insbesondere 40 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer erfindungsgemäßer Copolymere allein oder
- 30 zusammen mit anderen Hilfsstoffen, z. B. gemäß der vorstehend genannten Einsatzgebiete. Die Erfindung betrifft auch derartige Konzentrate bzw. Mischungen.

- 14 -

Die Konzentrate können beispielsweise zur Herstellung von Brenn- und Treibstoffzusammensetzungen weiter verwendet werden, vergleiche DE-A-196 24 861.

- 5 Die Erfindung betrifft auch Brenn- und Treibstoffzusammensetzungen, die 5 bis 5000 Gew.-ppm, vorzugsweise 10 bis 500 Gew.-ppm des Copolymers, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, allein oder zusammen mit anderen Hilfsstoffen enthalten.
- 10 Die Erfindung wird nachstehend durch Beispiele näher erläutert.

Beispiele

15 Herstellung des Aminierungskatalysators:

- Eine wäßrige Lösung aus Nickelnitrat, Kupfernitrat und Zirkonacetat, die 4,48 % NiO, 1,52 % CuO und 2,82 % ZrO₂ enthielt, wurde gleichzeitig in einem Rührgefäß in einem konstanten Strom mit einer 20 %igen wäßrigen Natriumcarbonatlösung bei einer Temperatur von 70°C so gefällt, daß der mit einer Glaselektrode gemessene pH-Wert von 7,0 aufrechterhalten wurde.

- Die erhaltene Suspension wurde filtriert und der Filterkuchen wurde mit voll entsalztem Wasser gewaschen, bis die elektrische Leitfähigkeit des Filtrats etwa 20 mS betrug. Anschließend wurden 1,5 % MoO₃ als wäßrige Lösung von Ammoniumheptamolybdat untergerührt. Danach wurde der Filterkuchen bei einer Temperatur von 150°C in einem Trockenschrank oder in einem Sprühtrockner getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Hydroxidcarbonat- Gemisch wurde nun bei einer Temperatur von 500°C über einen Zeitraum von 4 h getempert.

30

Der so erhaltene Katalysator hatte die folgende Zusammensetzung:

- 51 Gew.-% NiO, 17 Gew.-% CuO, 30,5 Gew.-% ZrO₂ und 1,5 Gew.-% MoO₃. Das Katalysatorpulver wurde mit 3 Gew.-% Graphit vermischt und 6 x 3 mm Tabletten verformt.

35

Herstellung eines Ethylen-Vinylacetat-Vinylamin-Terpolymers:

- 5 Zunächst wurde ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer hergestellt, das aus 70,3 Gew.-% Ethylen und 29,7 Gew.-% Vinylacetat aufgebaut war. Die Schmelzviskosität bei 120°C betrug 65 mm²/s. Die Herstellung erfolgte wie in DE-A-197 54 039 beschrieben.
- 10 75 g dieses Copolymers wurde mit 75 g Cyclohexan als Lösungsmittel gemischt und in einem Autoklaven mit 850 g flüssigem Ammoniak versetzt. Anschließend wurden sie bei einem Wasserstoffdruck von 200 bar in Gegenwart von 50 g des vorstehend beschriebenen Katalysators bei 200°C für 16 h erhitzt. Anschließend wurde abgekühlt, entspannt, und der Autoklaveneinhalt wurde ausgebaut. Nach
- 15 Abfiltrieren des Katalysators und Abtrennen des Cyclohexans wurden 80 g eines flüssigen, farblosen Produktes erhalten.

Der Gehalt an Ethylen, Vinylacetat und Vinylamin wurde NMR-spektroskopisch bestimmt. Das Terpolymer enthielt 75,6 Gew.-% Ethylen, 14,7 Gew.-%

20 Vinylacetat und 9,7 Gew.-% Vinylamin polymerisiert. Die kinematische Schmelzviskosität, bestimmt mit einem Rotationsviskosimeter bei 120°C, betrug 70 mm²/s.

Testöle

- 25 Das vorstehend beschriebene erfindungsgemäße Terpolymer wurde als Additiv in unterschiedlichen Testölen eingesetzt. Die Testöle hatten dabei die nachstehenden Kenndaten.

30

35

- 16 -

Tabelle 1:

	Testöl 1	Testöl 2	Testöl 3	Testöl 4	Testöl 5
Siedebeginn [°C]	173	182	168	195	178
5 % [°C]	206	223	186	222	194
10 % [°C]	219	236	192	233	200
50 % [°C]	285	287	233	275	243
95 % [°C]	369	354	353	343	343
Siedeende [°C]	380	365	367	354	355
90 % - 20 % [°C]	115	87	127	80	115
FPB-90 % [°C]	27	25	39	27	30
Cloud Point [°C]	2,8	2	-6,4	-8,9	-7,7
CFPP [°C]	0	0	-9	-12	-9
Schwefel [ppm]	2000	1800	450	310	45

- 5 Die erfindungsgemäßen Terpolymere wurden in die Testöle eingebracht, und der Cold Filter Plugging Point (CFPP-Wert) wurde gemäß EN116 bestimmt. Zudem wurde der Cloud Point (CP) gemäß ISO 3015 bestimmt. Der CFPP ist in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführt.

10 Tabelle 2

Testöl	Dosierung / ppm	CFPP [°C]
1	100	-7
2	250	-2
3	50	-11
3	125	-18
4	25	-15

Schmierwirkung:

Die Schmierwirkung des beschriebenen Ethylen-Vinylacetat-Vinylamin Terpolymers (II) wurde in Testöl 5 gemäß DIN ISO 121546-1 (HFRR-Messung) bestimmt. Die Ergebnisse in Tabelle 3 sind als Wear Scar Diameter (WS 1.4) angegeben. Ein niedriger Wear Scar zeigt eine gute Schmierwirkung. Im Vergleich zum erfindungsgemäßen Ethylen-Vinylacetat-Vinylamin Terpolymer (T) wurde ein handelsüblicher Schmierfähigkeitsverbesserer Produkt Kerokorr® LA 99 (K) eingesetzt.

10

Tabelle 3

Additiv	Dosierung / ppm	Wear Scar Diameter / μm
Unadditiviert	--	590
T	50	483
T	75	304
K	50	516
K	75	421
K	100	333

15 Paraffinsedimentation:

Die Beeinflussung der Paraffinsedimentation (Wax-Anti-Settling) in Testöl 3 wurde nach einer Methode der ARAL bestimmt, siehe Tabelle 4. Dabei wurden 500 ml des Dieselmotortreibstoffes bei -13°C für 16 Stunden gelagert. Als Additive wurden das beschriebene Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (C) und das erfindungsgemäße Vinylacetat-Vinylamin-Terpolymer (T) getestet. Die Güte der Beeinflussung der Paraffinsedimentation (Wax-Anti-Settling) erfolgt durch visuelle Beurteilung:

- 25
- Fall (A): die Probe ist gleichmäßig trübe, die Paraffine sind vollständig dispergiert.
 - Fall (B): die Probe besteht aus zwei Phasen unterschiedlicher Trübung.

- Fall (C): die Probe besteht aus zwei Phasen, wobei die untere Phase trübe und die obere Phase klar ist.

5 Eine Wirksamkeit als Wax-Antisettling Additive besitzen Substanzen, die im Versuch zu den Ergebnissen Fall (A) und Fall (B) führen. Zusätzlich wird von den unteren 20 % der Cloud Point (CP) und der CFPP bestimmt. Ein positiver Effekt auf das Kälteverhalten der Testöle liegt dann vor, wenn der Cloud Point der 20%-Bodenphase wenig (1 – 2°C) über dem Cloud Point vor dem Lagerungsversuch bei -13°C liegt.

10

Tabelle 4

Testöl 3 ohne Additiv CP: -6,4°C CFPP: -9°C	CFPP / °C	Optische Beurteilung		20 % Unterphase	
		Unterphase	Oberphase	CP / °C	CFPP / °C
60 ppm Additiv (C)	-20	42 % sedimentierte Paraffine	58 % klare Phase	-0,0	-17
60 ppm Additiv (C) 75 ppm Additiv (T)	-27	28 % sedimentierte Paraffine	72 % trübe durch dispergierte Paraffine	-5,3	-27

- 15 Tabelle 4 zeigt, daß das für die Herstellung des Ethylen-Vinylacetat-Vinylamin Terpolymers eingesetzte Ethylen-Vinylacetat-Copolymer keine Beeinflussung der Paraffinsedimentation bewirkt. Durch Zugabe des Ethylen-Vinylacetat-Vinylamin-Terpolymers zum Ethylen-Vinylacetat-Copolymer wird eine positive Beeinflussung der Paraffinsedimentation erzielt.

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen, die eine oder mehrere Gruppen der allgemeinen Formel (I) enthalten

10

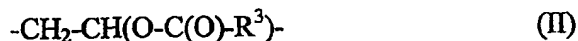


mit R^1, R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-20} -Alkyl, C_{6-18} -Aryl, C_{7-20} -Alkaryl, C_{7-20} -Aralkyl oder Polyaminrest

15

durch reduktive Aminierung von Verbindungen, die eine oder mehrere Gruppen der allgemeinen Formel (II) enthalten,

20



mit R^3 Wasserstoff, C_{1-20} -Alkyl, C_{6-18} -Aryl, C_{7-20} -Alkaryl, C_{7-20} -Aralkyl

mit Aminen der allgemeinen Formel (III)

25



und Wasserstoff.

30

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen Polymere sind, die eine oder mehrere Vinylamin-Grundbausteine der allgemeinen Formel (I) in der Hauptkette enthalten und durch reduktive Aminierung von Polymeren enthalten werden, die einen oder mehrere Vinylester-Grundbausteine der allgemeinen Formel (II) in der Hauptkette enthalten.

35

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die zu aminierenden Polymere Copolymere sind, die C₂₋₁₂-Olefin-Grundbausteine und Vinylester von C₁₋₁₂-Monocarbonsäuren als Grundbausteine enthalten.

5

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zu aminierenden Copolymere Ethylen-Vinylacetat-Copolymere sind.

5. Copolymer, enthaltend polymerisierte Vinylamin-Grundbausteine der allgemeinen Formel (I)

10



- mit R¹, R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁₋₂₀-Alkyl, C₆₋₁₈-Aryl, C₇₋₂₀-Alkaryl, C₇₋₂₀-Aralkyl oder Polyaminrest,

15

und, gegebenenfalls unterschiedliche, polymerisierte Vinylcomonomer-Grundbausteine der allgemeinen Formel (IV)

20



mit R⁴ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl

25

R⁵ wie R⁶ oder

- O-C(O)-R⁶,

- O-R⁶,

- C(O)-R⁶,

- C(O)-O-R⁶,

30

- CN,

- Halogen,

- (O-CH₂-CHR⁷)_n-O-R⁶ mit R⁷ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl und n mittlerer Wert von 1 bis 100,

- C(O)-NHR⁶

35

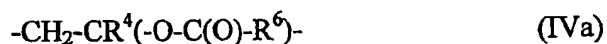
- 21 -

mit R^6 Wasserstoff, C_{1-20} -Alkyl, C_{6-18} -Aryl, C_{7-20} -Alkaryl, C_{7-20} -Aralkyl,
die gegebenenfalls substituiert sein können durch

5
- OR^8 ,
- NR^8R^9 ,

mit R^8, R^9 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_{1-4} -
Alkyl.

- 10 6. Copolymer nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es neben den
polymerisierten Vinylamin-Grundbausteinen der allgemeinen Formel (I)
Grundbausteine der allgemeinen Formel (IVa)



15

und/oder der Formel (IVb)



20

mit R^5 Wasserstoff, C_{1-20} -Alkyl, C_{6-18} -Aryl

enthält.

- 25 7. Verfahren zur Herstellung der Copolymere gemäß Anspruch 5 oder 6 durch
radikalische Copolymerisation von Vinylestern der allgemeinen Formel (V)



30

mit R^3 Wasserstoff, C_{1-20} -Alkyl, C_{6-18} -Aryl, C_{7-20} -Alkaryl, C_{7-20} -Aralkyl,

gegebenenfalls unterschiedlichen Vinylcomonomeren der allgemeinen
Formel (VI)



35

- 22 -

mit der angegebenen Bedeutung für R⁴ und R⁵

und gegebenenfalls weiteren vinylischen Comonomeren zu einem Copolymer und anschließende reduktive Aminierung nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1.

- 5
8. Verwendung von Copolymeren gemäß Anspruch 5 oder 6 als Hilfsstoffe in Mineralölen, Mineralöldestillaten sowie Brenn- und Treibstoffen, in der Chromatographie, als Ionenaustauscher, in Dispersionen, als Emulgator, bei
10 der Papierherstellung, in Tinten, Membranen, Klebstoffen, Waschmitteln, Formtrennmitteln, bei der Abwasserbehandlung, zur Beschichtung und Hydrophobierung von Oberflächen, zur Ausstattung von Werkstoffen, als Prozeßchemikalie in der Textilindustrie, als Additiv in Druckfarben und Lacken.
- 15
9. Verwendung nach Anspruch 8, als Fließverbesserer, Wachs-Anti-Settling-Additiv, Schmierfähigkeitsverbesserer, Reibschleißverminderer, Korrosionsinhibitor und/oder Verbrennungsmotoreinlaßsystemreiniger in Erdöldestillaten.
- 20
10. Konzentrat, enthaltend ein Mineralöl, Mineralöldestillat oder einen Brenn- und Treibstoff und, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats, 5 bis 80 Gew.-% mindestens eines Copolymers gemäß einem der Ansprüche 5 oder 6.
- 25
11. Mischungen aus mindestens einem Konzentrat gemäß Anspruch 10 und weiteren Hilfsstoffen, die gemäß der in Anspruch 8 genannten Einsatzgebiete verwendet werden.
- 30
12. Brenn- und Treibstoffzusammensetzung, enthaltend einen Brenn- und Treibstoff und, bezogen auf die Gesamtmenge der Brenn- und Treibstoffzusammensetzung, 5 bis 5000 Gew.-ppm mindestens eines Copolymers gemäß Anspruch 5 oder 6 allein oder in Mischung mit anderen Mineralölhilfsstoffen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.

PCT/EP 01/10031

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F8/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHEDMinimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F C10L C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 693 509 A (BASF AG) 24 January 1996 (1996-01-24) page 2, line 37 -page 4, line 54 page 5, line 38 -page 7; claims 1-9	1-12
Y	WO 95 17440 A (MONSANTO COMPANY) 29 June 1995 (1995-06-29) page 19, line 3 - line 27 page 24, line 12 -page 25, line 11; claims 1-53	1-12
Y	FR 975 461 A (DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 6 March 1951 (1951-03-06) page 2, column 2, paragraph 2 page 10 -/-	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 December 2001

Date of mailing of the international search report

03/01/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/10031

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2 118 713 A (H. REIN) 24 May 1938 (1938-05-24) the whole document -----	1-12
A	FR 2 329 679 A (MONSANTO COMPANY) 27 May 1977 (1977-05-27) page 5, line 33 -page 7, line 6; claims 1-10 -----	1
A	EP 0 546 570 A (KURARAY CO., LTD.) 16 June 1993 (1993-06-16) page 4, line 25 -page 5, line 4 page 5, line 19 -page 6, line 5; claims 1-3 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/10031

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 693509	A	24-01-1996	DE 4426003 A1	25-01-1996
			CA 2154039 A1	23-01-1996
			DE 59504667 D1	11-02-1999
			EP 0693509 A1	24-01-1996
			ES 2126814 T3	01-04-1999
			JP 8059738 A	05-03-1996
			US 5976202 A	02-11-1999
WO 9517440	A	29-06-1995	US 5559193 A	24-09-1996
			AT 167685 T	15-07-1998
			AU 679801 B2	10-07-1997
			AU 8127894 A	10-07-1995
			BR 9408364 A	26-08-1997
			CA 2178649 A1	29-06-1995
			CN 1142836 A	12-02-1997
			CZ 9601741 A3	16-10-1996
			DE 69411285 D1	30-07-1998
			DE 69411285 T2	11-02-1999
			EP 0736048 A1	09-10-1996
			HU 75292 A2	28-05-1997
			JP 9506925 T	08-07-1997
			SK 76096 A3	09-04-1997
			WO 9517440 A1	29-06-1995
FR 975461	A	06-03-1951	NL 76601 C	
US 2118713	A	24-05-1938	NONE	
FR 2329679	A	27-05-1977	US 4070530 A	24-01-1978
			BE 847831 A1	29-04-1977
			DE 2649552 A1	12-05-1977
			FR 2329679 A1	27-05-1977
			GB 1524889 A	13-09-1978
			IT 1075868 B	22-04-1985
EP 546570	A	16-06-1993	DE 69219082 D1	22-05-1997
			DE 69219082 T2	24-07-1997
			EP 0546570 A1	16-06-1993
			JP 5214018 A	24-08-1993
			JP 5214019 A	24-08-1993
			US 5349023 A	20-09-1994

PCT/EP 01/10031

IPK 7 C08F8/32

B. RECHERCHIÈRE GEBIETE

IPK 7 C08F C10L C10M

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	EP 0 693 509 A (BASF AG) 24. Januar 1996 (1996-01-24) Seite 2, Zeile 37 -Seite 4, Zeile 54 Seite 5, Zeile 38 -Seite 7; Ansprüche 1-9 ---	1-12
Y	WO 95 17440 A (MONSANTO COMPANY) 29. Juni 1995 (1995-06-29) Seite 19, Zeile 3 - Zeile 27 Seite 24, Zeile 12 -Seite 25, Zeile 11; Ansprüche 1-53 ---	1-12
Y	FR 975 461 A (DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 6. März 1951 (1951-03-06) Seite 2, Spalte 2, Absatz 2 Seite 10 ---	1-12
	--- -/-	

X Siehe Anhang Patentfamilie

8 Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

03/01/2002

Permentier, W

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
Y	US 2 118 713 A (H. REIN) 24. Mai 1938 (1938-05-24) das ganze Dokument ----	1-12
A	FR 2 329 679 A (MONSANTO COMPANY) 27. Mai 1977 (1977-05-27) Seite 5, Zeile 33 -Seite 7, Zeile 6; Ansprüche 1-10 ----	1
A	EP 0 546 570 A (KURARAY CO., LTD.) 16. Juni 1993 (1993-06-16) Seite 4, Zeile 25 -Seite 5, Zeile 4 Seite 5, Zeile 19 -Seite 6, Zeile 5; Ansprüche 1-3 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In ionales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10031

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 693509	A	24-01-1996	DE 4426003 A1 25-01-1996
		CA 2154039 A1 23-01-1996	
		DE 59504667 D1 11-02-1999	
		EP 0693509 A1 24-01-1996	
		ES 2126814 T3 01-04-1999	
		JP 8059738 A 05-03-1996	
		US 5976202 A 02-11-1999	
WO 9517440	A	29-06-1995	US 5559193 A 24-09-1996
		AT 167685 T 15-07-1998	
		AU 679801 B2 10-07-1997	
		AU 8127894 A 10-07-1995	
		BR 9408364 A 26-08-1997	
		CA 2178649 A1 29-06-1995	
		CN 1142836 A 12-02-1997	
		CZ 9601741 A3 16-10-1996	
		DE 69411285 D1 30-07-1998	
		DE 69411285 T2 11-02-1999	
		EP 0736048 A1 09-10-1996	
		HU 75292 A2 28-05-1997	
		JP 9506925 T 08-07-1997	
		SK 76096 A3 09-04-1997	
		WO 9517440 A1 29-06-1995	
FR 975461	A	06-03-1951	NL 76601 C
US 2118713	A	24-05-1938	KEINE
FR 2329679	A	27-05-1977	US 4070530 A 24-01-1978
		BE 847831 A1 29-04-1977	
		DE 2649552 A1 12-05-1977	
		FR 2329679 A1 27-05-1977	
		GB 1524889 A 13-09-1978	
		IT 1075868 B 22-04-1985	
EP 546570	A	16-06-1993	DE 69219082 D1 22-05-1997
		DE 69219082 T2 24-07-1997	
		EP 0546570 A1 16-06-1993	
		JP 5214018 A 24-08-1993	
		JP 5214019 A 24-08-1993	
		US 5349023 A 20-09-1994	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.